

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-305249

(43)Date of publication of application : 28.10.1992

(51)Int.Cl.

B01J 31/28  
H01M 4/86  
H01M 8/10

(21)Application number : 03-070952

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 03.04.1991

(72)Inventor : UCHIDA MAKOTO  
AOYAMA HIROKO  
YANAGIHARA NOBUYUKI

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR LIQUID FUEL BATTERY AND PRODUCTION OF ELECTRODE THEREOF

(57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide the process for producing the catalyst for materializing the liquid fuel battery which exhibits higher performance by suppressing the degradation in the characteristics of an air electrode by the fuel permeated from the fuel electrode of the liquid fuel battery to be used as a power source for various machines and apparatus and the process for producing the electrode thereof.

**CONSTITUTION:** This process consists of a stroke of forming the dispersion of a solid high-polymer electrolyte by adding the solid high-polymer electrolyte to an aq. soln. of lower satd. univalent alcohol, a stroke of forming the dispersion of the fine carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte by adding the fine carbon powder deposited with a noble metal catalyst to the dispersion of the above-mentioned solid high-polymer electrolyte and a stroke of filtering, drying and pulverizing the dispersion of the carbon powder catalyst contg. the solid high-polymer electrolyte to impart the solid high- polymer electrolyte to the noble metal-deposited fine carbon powder. The liquid



fuel battery which exhibits the high performance is obtd. in this way.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-305249

(43) 公開日 平成4年(1992)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F 1	技術表示箇所
B 0 1 J 31/28	M	8516-4G		
H 0 1 M 4/86	B	9062-4K		
8/10		9062-4K		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-70962

(22) 出願日 平成3年(1991)4月3日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1003番地

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 御原 伸行

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

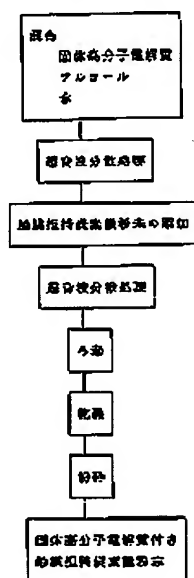
(74) 代理人 弁理士 小磯治 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 液体燃料電池用触媒の製造方法及びその電極の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 各種機器の電源として使用される液体燃料電池において、燃料極から透過した燃料による空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 固体高分子電解質を低酸飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属微粒子を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質入り炭素微粉末触媒の分散液をろ過、乾燥、粉碎する工程からなり、貴金属担持炭素微粉末に固体高分子電解質を付与する。これにより高い性能を発揮する液体燃料電池が得られる。



(2)

特開平4-305249

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和一元アルコールの水溶液に、固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項2】 固体高分子電解質を低級飽和一元アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して前記電解質と炭素微粉末触媒とが分散した分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質と炭素微粉末とを含む分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項3】 上記固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30％である請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項4】 上記固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子を用いたことを特徴とする請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 上記低級飽和一元アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質を低級飽和一元アルコールの水溶液に加える工程において、超音波分散処理をしながら固体高分子電解質の分散液を形成する請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項7】 固体高分子電解質の分散液に、貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加する工程において、超音波分散処理を施す請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質を低級飽和一元アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合し、これを導電性電極基板上に圧成型したことを特徴とする液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末のフッ素樹脂添加量が、炭素微粉末に対して、重量比

で25～70％の範囲である請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記導電性電極基板として、フッ素樹脂を重量比で50～70％添加した炭素微粉末からなる導電性シートに金属メッシュを圧着した電極基板を用いた請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記圧成型が、340～380℃の温度下において5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスすることによりなされる請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、半酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものであり、特にメタノール燃料電池用の触媒の製造方法及びその電極の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が漏れになると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直後の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成を成していた。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にのみ依存しており、空気極自体にはその機能がなく、かつ現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。

【0004】 本発明は上記従来の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 この目的を達成するために、本発明の製造方法による液体燃料電池用触媒及びその電極は、低級飽和一元アルコールの水溶液に固体高分子電解質と、貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与したもの、およびこの触媒を用いた電極であり、好ましくは前記電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合して、これを導電性電極基板上に圧成型して電

(3)

特開平4-305249

3

極、とくに空気極を形成することによって、空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせたものである。

【0006】

【作用】この構成によって、空気極内部の触媒の表面を、従来の電解質例えば硫酸に換わって、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。これまでの液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

【0007】空気極では

【0008】

【化1】の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在すると

【0009】

【化2】に示すメタノールの直鎖の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。

【0010】これに対し、本発明の製造方法による空気極の場合は、空気極内部の触媒の表面を固体高分子電解質が被覆しているために、この固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻害し、かつ選択的にプロトンを透過するためイオン導電性をそこなわずに、上記(化2)の反応を抑制し、(化1)の反応を優先的に進行させる。この様に本発明の製造方法により、空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることとなり、従来のメタノール燃料電池よりもメタノール阻止機能が向上し、より高性能な液体燃料電池用触媒及びそれを用いた電極を提供することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の液体燃料電池用触媒の製造方法の工程を示すものである。まず、固体高分子電解質として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用い、この固体高分子電解質1ml当り、ブチルアルコール4ml及び水250mlと混合する。これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。つぎに、この分散液に触媒を25重量%担持させた炭素微粉末を添加した。ここでは固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~30%となるようにした。ついで超音波ホモジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分散液をろ過し、110℃で乾燥し、溶媒を除去した後粉砕し、固体高分子電解質付きの液体燃料電池用の触媒担持炭素微粉末を作製した。

【0013】図2は、本発明の液体燃料電池用電極の製造工程を示したものである。まず、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる導電性シートにチタン製のラスメタルを予備プレスにより圧着し、導電性電極

4

基板を作製した。この導電性基板上に、上記の固体高分子電解質付きの液体燃料電池用触媒粉末と、PTFEを25~70重量%添加することによって撥水処理した炭素微粉末とを混合して散布し、このPTFEを被覆材として予備成型した。この成型体を340~380℃の温度、5~20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより液体燃料電池用電極を作製した。

【0014】図3は、本発明におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図を示すものである。図中10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではステレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、セレミオンCME(旭硝子社製)を用いた。11は正極、12は負極を示す。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14にそれぞれ導入し、正極電解液室15及び負極電解液室16には1.5M/lの硫酸を注入した。

【0015】図4は、図3中の正極11の断面を模式的に拡大して表した図である。空気極は撥水層22と触媒層21との2層構造を成している。撥水層はPTFEで撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、電解液室24からの電解液を阻止し、空気室23から触媒層内部へ空気を供給する役割をする。触媒層はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と白金触媒27を担持させた炭素微粉末からなり、撥水層よりもPTFE量が少なく準撥水性であるため、正極電解液室24からの電解液28が触媒層内部にある程度浸透し、電極内にプロトンを供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層表面に固体高分子電解質20を備え、電解液により供給されたプロトンを触媒粒子まで伝える構成になっている。

【0016】この空気極の分極特性の測定は、硫酸水銀電極を参照極とした半電池セルを用いて行った。電解液中のメタノールに対する影響を調べるために、1.5M/lの硫酸と0~2M/lのメタノールとを混合して、この半電池用の電解液とした。この空気極を用いたメタノール燃料電池の特性は、図3に示した単セルを用いて行った。測定温度は、半電池セル、単セル共に60℃で行った。

【0017】図5に、電解液中に0.4M/lのメタノールを混入させた際の空気極の分極特性と、固体高分子電解質の空気極への添加量との関係を調べた結果を示す。固体高分子電解質の空気極への添加量は、触媒層の触媒を担持した炭素微粉末に対する重量%で表した。空気極の分極特性は、標準水素電極(NHE)に対する電位で表した。固体高分子電解質0%の空気極の電解液中にメタノールが混入すると開回路電圧が著しく減少し、960mVから730mVまで低下した。その後、電流密度の増加にともなって、200mA/cm<sup>2</sup>以上の電流密度まで緩やかに分極した。この電極の反応層に固体高分子電解質を10~20%添加すると、すべての電流密度において分極特性が50~120mV向上した。し

(4)

特開平4-305249

5

かし、50%以上では固体高分子電解質の添加効果はみられなかった。これは過剰の固体高分子電解質により、電極の抵抗が増加したためと考えられる。

【0018】図6に、固体高分子電解質の添加量が0%及び20%の電極の電流密度60mA/cm<sup>2</sup>時におけるメタノール濃度と分極特性との関係を示した。固体高分子電解質添加量0%の電極は、メタノール0.2M/l以上で急激に電圧が低下した。それと比較して、20%添加の電極はメタノール0.4M/lまで高い電圧を維持し、その後も1.5M/lまで特性の改善が見られた。

【0019】以上の結果より、空気極の触媒層内部に10~30重量%の固体高分子電解質を添加することによって、電解質中のメタノールの触媒粒子への拡散を阻止することが可能となり、空気極の耐メタノール特性を向上させることができた。

【0020】図7に、本発明の製造方法により、空気極に20重量%の固体高分子電解質を添加した電極を作製して構成したメタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す。本発明の燃料電池の特性(曲線A)では、電流密度60mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧は0.44Vを示した。一方、比較のために測定した固体高分子電解質を添加しない公知の製造法による空気極を用いた燃料電池の特性(曲線B)では、電流密度60mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧は0.39Vを示した。

【0021】以上のように、本発明の製造方法による触媒を用いて電極を作製することによって、従来のメタノールの阻止機能を持たない空気極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明らかとなった。

【0022】なお、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、ステレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いてもよい。

【0023】また、固体高分子電解質の分散媒である、低級飽和一元アルコールの代表例としてブチルアルコールを用いたが、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶

6

性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様の結果が得られる。

【0024】さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドोजン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒の表面を固体高分子電解質で均一に被覆し、空気極の電極内部に固体高分子電解質付きの触媒担持炭素粉末をよく分散した状態で付与することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における液体燃料電池用触媒の製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例における液体燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図

【図4】本発明の実施例における空気極の模式拡大断面図

【図5】空気極の分極特性と、固体高分子電解質の添加量との関係を示した図

【図6】メタノール濃度と分極特性との関係を示す図

【図7】メタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す図

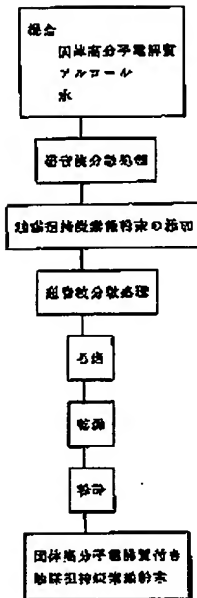
【符号の説明】

- 10 陽イオン交換膜
- 11 正極
- 12 負極
- 13 空気室
- 14 燃料室
- 15 正極電解液室
- 16 負極電解液室
- 20 固体高分子電解質
- 21 触媒層
- 22 撥水層
- 23 空気室
- 24 電解液室
- 25 ポリテトラフルオロエチレン
- 26 炭素粉末
- 27 白金触媒

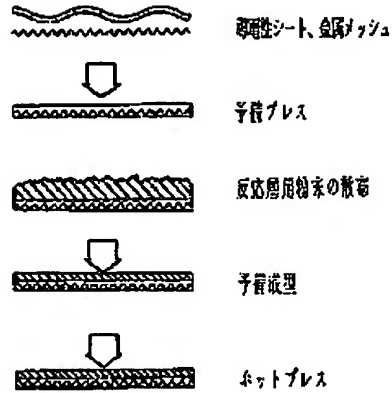
(5)

特開平4-305249

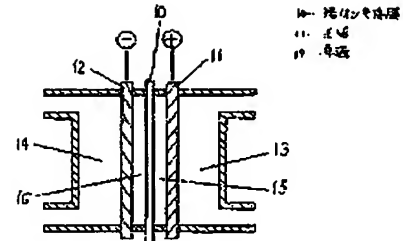
【図1】



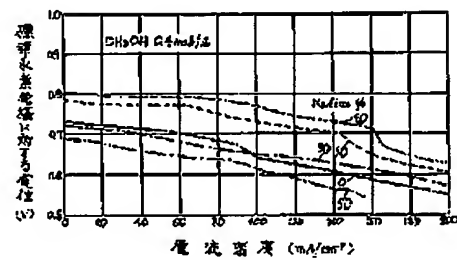
【図2】



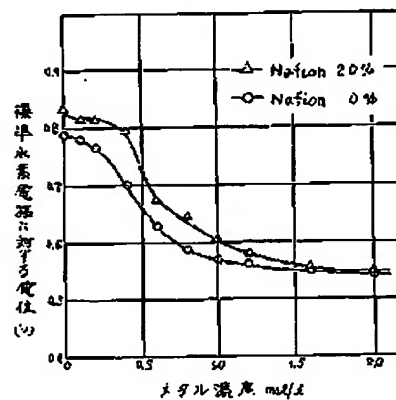
【図3】



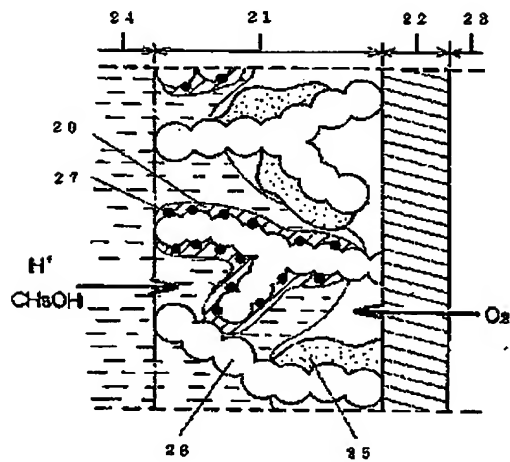
【図5】



【図6】



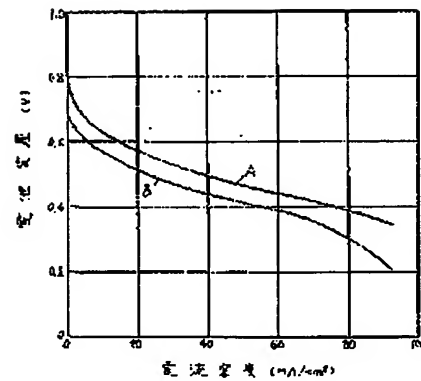
【図4】



(6)

特開平4-305249

【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月8日

【手続補正1】

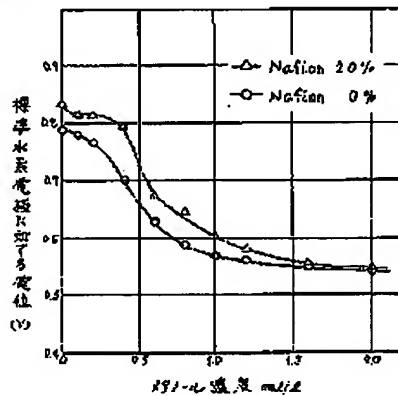
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図6

【補正方法】変更

【補正内容】

【図6】



【手続補正書】

【提出日】平成4年4月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

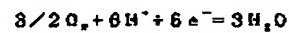
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【化1】



の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在すると

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書



(7)

特開平4-305249

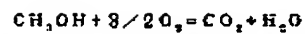
【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】

【化2】



に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。

特開平4-305249

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第2部門第1区分  
 【発行日】平成9年（1997）2月4日

【公開番号】特開平4-305249  
 【公開日】平成4年（1992）10月28日  
 【年号号数】公開特許公報4-3053  
 【出願番号】特願平3-70952  
 【国際特許分類第6版】

B01J 31/28  
 H01M 4/36  
 8/10

【F I】

B01J 31/28 M 9538-4D  
 H01M 4/36 B 9351-4K  
 8/10 9444-4K

【手続補正言】

【提出日】平成8年3月1日

【手続補正1】

【補正対象言類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】液体燃料電池用触媒の製造方法及びその電極の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低級飽和一価アルコールの水溶液に、固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末触媒の分散液を形成する工程と、この分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項2】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して前記電解質と炭素微粉末触媒とが分散した分散液を形成する工程と、前記固体高分子電解質と炭素微粉末とを含む分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程からなることを特徴とする液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項3】 上記固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10～30％である請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項4】 上記固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子を用いたことを特徴とする請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項5】 上記低級飽和一価アルコールとして、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールからなる炭素数4以下のアルコールのうちの少なくとも1つを用いた請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項6】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加える工程において、超音波分散処理をしながら固体高分子電解質の分散液を形成する請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項7】 固体高分子電解質の分散液に、貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加する工程において、超音波分散処理を施す請求項2記載の液体燃料電池用触媒の製造方法。

【請求項8】 固体高分子電解質を低級飽和一価アルコールの水溶液に加えて固体高分子電解質の分散液を形成させる工程と、前記固体高分子電解質の分散液に貴金属触媒を担持した炭素微粉末を添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与した電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合し、これを導電性電極基板上に加圧成型したことを特徴とする液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項9】 前記フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末のフッ素樹脂添加量が、炭素微粉末に対して、重量比で25～70％の範囲である請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項10】 前記導電性電極基板として、フッ素樹脂を重量比で50～70％添加した炭素微粉末からなる導電性シートに金属メッシュを圧着した電極基板を用い

- 補 1 -

特開平4-305249

た請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【請求項11】 前記加圧成型が、 $340\sim 380^{\circ}\text{C}$ の温度下において $5\sim 20\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力でプレスすることによりなされる請求項8記載の液体燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は液体燃料としてメタノール、ヒドラジン、ホルマリン、ギ酸などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする液体燃料電池の空気極及びそれを用いた液体燃料電池に関するものであり、特にメタノール燃料電池用の触媒の製造方法及びその電極の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】メタノール燃料電池にとって最も重要な課題の1つは、燃料極に供給されるメタノール燃料が過剰になると電解質層を経て空気極に透過し、空気極上で燃料の直接の酸化反応が起こり、空気極の性能低下を招くことである。そのために、従来のメタノール燃料電池では、両極間に隔膜としてイオン交換膜を設け、メタノールの透過を阻止する構成を成していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記従来の構成では、メタノールの阻止機能をイオン交換膜にのみ依存しており、空気極自体にはその機能がなく、かつ現在一般に用いられているイオン交換膜では、十分なメタノールの阻止機能が得られないという欠点を有していた。

\*【0004】本発明は上記従来の課題を解決するもので、燃料極から透過したメタノールによる空気極の性能低下を抑制することによって、より高い性能を発揮する液体燃料電池を実現するための触媒の製造方法及びその電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

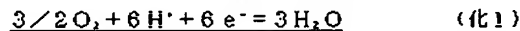
【課題を解決するための手段】この目的を達成するために、本発明の製造方法による液体燃料電池用触媒及びその電極は、低級飽和一価アルコールの水溶液に固体高分子電解質と、貴金属触媒を担持した炭素微粉末とを添加して固体高分子電解質と炭素微粉末とが分散した分散液を形成する工程と、この固体高分子電解質と炭素微粉末との分散液をろ過、乾燥後、粉砕する工程とから得られた前記炭素微粉末に固体高分子電解質を付与したものの、およびこの触媒を用いた電極であり、好ましくは前記電池用触媒と、フッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末とを混合して、これを導電性電極基板上に加圧成型して電極、とくに空気極を形成することによって、空気極自身にメタノールの阻止機能を持たせたものである。

【0006】

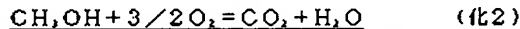
【作用】この構成によって、空気極内部の触媒の表面を、従来の電解質例えば硫酸に換わって、プロトン供給体の固体高分子電解質が覆う。これまでの液体電解質の場合には、電解液中に溶解したメタノールが燃料極側から空気極側へイオン交換膜を透過した後、空気極内部の電解液中を拡散して、触媒まで到達する。

【0007】空気極では

【0008】



の反応が進行しているが、触媒近傍にメタノールが存在すると



に示すメタノールの直接の酸化反応が起こり、空気極の電位を低下させる。

【0010】これに対し、本発明の製造方法による空気極の場合は、空気極内部の触媒の表面を固体高分子電解質が被覆しているために、この固体高分子電解質が溶解メタノールの拡散を阻害し、かつ選択的にプロトンを透過するためイオン導電性をそこなわずに、上記(化2)の反応を抑制し、(化1)の反応を優先的に進行させる。この様に本発明の製造方法により、空気極自身にもメタノール阻止機能が備わることとなり、従来のメタノール燃料電池よりもメタノール阻止機能が向上し、より高性能な液体燃料電池用触媒及びそれを用いた電極を提供することができる。

【0011】

【実施例】以下、本発明の一実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0012】図1は、本発明の液体燃料電池用触媒の製造方法の工程を示すものである。まず、固体高分子電解

質として、米国デュポン社製のNafionを用いた米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用い、この固体高分子電解質1ml当り、ブチルアルコール4ml及び水250mlと混合する。これを超音波ホモジナイザーを用いて約5分間分散処理した。つぎに、この分散液に触媒を25重量%担持させた炭素微粉末を添加した。ここでは固体高分子電解質の添加量が、貴金属触媒を担持した炭素微粉末に対する重量比で10~30%となるようにした。ついで超音波ホモジナイザーを用いて約10分間分散処理した。この分散液をろ過し、 $110^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、溶媒を除去した後粉砕し、固体高分子電解質付きの液体燃料電池用の触媒担持炭素微粉末を製した。

【0013】図2は、本発明の液体燃料電池用電極の製造工程を示したものである。まず、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEという)を重量比で50~70%添加した炭素微粉末からなる導電性シートにチタン製のラスメタルを予備プレスにより圧着し、導電性電極

特開平4-305249

基板を作製した。この導電性基板上に、上記の固体高分子電解質付きの液体燃料電池用触媒粉末と、PTFEを25～70重量%添加することによって撥水処理した炭素微粉末とを混合して散布し、このPTFEを結着材として予備成型した。この成型体を340～380℃の温度、5～20kg/cm<sup>2</sup>の圧力でホットプレスすることにより液体燃料電池用電極を作製した。

【0014】図3は、本発明におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図を示すものである。図中10は陽イオン交換膜を示し、本発明ではスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる膜として、セレミオンCME（旭硝子社製）を用いた。11は正極、12は負極を示す。空気を空気室13に、メタノール燃料を燃料室14にそれぞれ導入し、正極電解液室15及び負極電解液室16には1.5M/lの硫酸を注入した。

【0015】図4は、図3中の正極11の断面を模式的に拡大して表した図である。空気極は撥水層22と触媒層21との2層構造を成している。撥水層はPTFEで撥水処理した炭素微粉末からなり、完全に撥水性の多孔体であるため、電解液室24からの電解液を阻止し、空気室23から触媒層内部へ空気を供給する役割をする。触媒層はPTFE25で撥水処理した炭素微粉末26と白金触媒27を担持させた炭素微粉末からなり、撥水層よりもPTFE量が少なく準撥水性であるため、正極電解液室24からの電解液28が触媒層内部にある程度浸透し、電極内にプロトン进行供給する。本発明の空気極の場合には、この触媒層表面に固体高分子電解質20を備え、電解液により供給されたプロトンを触媒粒子まで伝える構成になっている。

【0016】この空気極の分極特性の測定は、硫酸水銀電極を参照極とした半電池セルを用いて行った。電解液中のメタノールに対する影響を調べるために、1.5M/lの硫酸と0～2M/lのメタノールとを混合して、この半電池用の電解液とした。この空気極を用いたメタノール燃料電池の特性は、図3に示した単セルを用いて行った。測定温度は、半電池セル、単セル共に60℃で行った。

【0017】図5に、電解液中に0.4M/lのメタノールを混入させた際の空気極の分極特性と、固体高分子電解質の空気極への添加量との関係調べた結果を示す。固体高分子電解質の空気極への添加量は、触媒層の触媒を担持した炭素微粉末に対する重量%で表した。空気極の分極特性は、標準水素電極（NHE）に対する電位で表した。固体高分子電解質0%の空気極の電解液中にメタノールが混入すると開回路電圧が著しく減少し、960mVから730mVまで低下した。その後、電流密度の増加に伴って、200mA/cm<sup>2</sup>以上の電流密度まで緩やかに分極した。この電極の反応層に固体高分子電解質を10～20%添加すると、すべての電流密度において分極特性が50～120mV向上した。し

かし、50%以上では固体高分子電解質の添加効果はみられなかった。これは過剰の固体高分子電解質により、電極の抵抗が増加したためと考えられる。

【0018】図6に、固体高分子電解質の添加量が0%及び20%の電極の電流密度60mA/cm<sup>2</sup>時におけるメタノール濃度と分極特性との関係を示した。固体高分子電解質添加量0%の電極は、メタノール0.2M/l以上で急激に電圧が低下した。それと比較して、20%添加の電極はメタノール0.4M/lまで高い電圧を維持し、その後も1.5M/lまで特性の改善が見られた。

【0019】以上の結果より、空気極の触媒層内部に10～30重量%の固体高分子電解質を添加することによって、電解質中のメタノールの触媒粒子への拡散を阻止することが可能となり、空気極の耐メタノール特性を向上させることができた。

【0020】図7に、本発明の製造方法により、空気極に20重量%の固体高分子電解質を添加した電極を作製して構成したメタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す。本発明の燃料電池の特性（曲線A）では、電流密度60mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧は0.44Vを示した。一方、比較のために測定した固体高分子電解質を添加しない公知の製造法による空気極を用いた燃料電池の特性（曲線B）では、電流密度60mA/cm<sup>2</sup>における電池電圧は0.39Vを示した。

【0021】以上のように、本発明の製造方法による触媒を用いて電極を作製することによって、従来のメタノールの阻止機能を持たない空気極を用いた燃料電池よりも高い電池電圧が得られることが明かとなった。

【0022】なお、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチ・ケミカル社製のイオン交換膜粉末の5重量%溶液を用いたが、プロトン交換基をもつ他の高分子電解質を用いても同様の結果が得られる。例えば、スチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いてもよい。

【0023】また、固体高分子電解質の分散媒である、低級飽和一価アルコールの代表例としてブチルアルコールを用いたが、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコールなどの炭素数4以下の水溶性のアルコールならば、どのアルコールを用いても同様の結果が得られる。

【0024】さらに、本実施例では、液体燃料電池の一例としてメタノール燃料電池を取り上げたが、ヒドラン、ホルマリンなどを燃料とする燃料電池に適用することも可能である。

【0025】

【発明の効果】以上のように本発明は、触媒の表面を固

- 3 -

特開平4-305249

体高分子電解質で均一に被覆し、空気極の電極内部に固体高分子電解質付きの触媒担持炭素微粉末をよく分散した状態で付与することによって、燃料極から透過したメタノールによる空気極の特性低下を抑制することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例における液体燃料電池用触媒の製造工程を示す図

【図2】本発明の実施例における液体燃料電池用電極の製造工程を示す図

【図3】本発明の実施例におけるメタノール燃料電池の単セルの模式断面図

【図4】本発明の実施例における空気極の模式拡大断面図

【図5】空気極の分極特性と、固体高分子電解質の添加量との関係を示した図

【図6】メタノール濃度と分極特性との関係を示す図

【図7】メタノール燃料電池の電圧-電流特性を示す図  
【符号の説明】

- 10 陽イオン交換膜
- 11 正極
- 12 負極
- 13 空気室
- 14 燃料室
- 15 正極電解液室
- 16 負極電解液室
- 20 固体高分子電解質
- 21 触媒層
- 22 排水層
- 23 空気室
- 24 電解液室
- 25 ポリテトラフルオロエチレン
- 26 炭素微粉末
- 27 白金触媒

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**